

ESTUDO SISTEMÁTICO EM FILMES FINOS DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO DOPADO COM ZIRCÔNIO.

MONIQUE DA ROCHA LOI¹; CÉSAR A. O. AVELLANEDA¹

¹Universidade Federal de Pelotas 1 – loi.moniquedarocho@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas– cesaravellaneda@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, com a nossa sociedade globalizada, se faz muito importante as novas tecnologias de entretenimento visual, levando a um grande investimento e o empenho em pesquisas para desenvolvimento de tecnologias alternativas. Como exemplo, as telas LED (light emission diode) e LCD (liquid crystal display) são as mais utilizadas para este fim. Com isso, os dispositivos como: janelas inteligentes, dispositivos eletrocromicos, espelhos retrovisores automotivos e displays; baseados em materiais com propriedades eletrocromicas, surgem como alternativa aos dispositivos já utilizados largamente (QUINTANILHA et. al., 2014).

Assim, eletrocromismo é o termo utilizado ao fenômeno presente em alguns materiais, como por exemplo no óxido metálico V_2O_5 , em que os mesmos mudam suas propriedades ópticas devido a um estímulo elétrico na forma de corrente, potencial ou campo elétrico, e voltam ao ponto inicial mediante ao campo reverso (FERREIRA, 1998); (QUINTANILHA et. al., 2014).

Dispositivos ou janelas eletrocromicas são formadas por camadas de filmes finos, onde entre esse dispositivo há um eletrólito, no qual é o condutor iônico - podendo ser líquido, gel, filme ou polímero laminado - devendo ter boa condução de íons pequenos como H^+ ou Li^+ . O eletrólito deve estar em contato com o filme eletrocromico e com o contra eletrodo, com função de armazenar íons. Esse sistema ficará posicionado entre os filmes eletrônicos, que neste trabalho, é utilizado o FTO – óxido de estanho dopado com flúor – onde é depositado em vidro, havendo o transporte de cargas e gerando o campo elétrico. Acionado o campo elétrico, ocorre uma movimentação dos íons do contra eletrodo, se difundindo pelo eletrólito até atingirem o filme eletrocromico (SIMENCIO, 2009).

Um dos materiais eletrocromicos que está sendo amplamente pesquisado é o V_2O_5 , por possuir uma grande versatilidade como: características eletrônicas, ópticas, catalíticas e eletroquímicas interessantes para várias possíveis aplicações tecnológicas (HUILA, 2013). Apresentam um comportamento bem característico, na qual há a mudança de coloração tanto nos processos anódicos quanto catódicos (QUINTANILHA et. al., 2014).

Entretanto, as características dos filmes de V_2O_5 não são exclusivamente intrínsecas ao óxido, permitindo então, selecionar e otimizar propriedades com modificações no método de deposição e variáveis interferentes, como o processo de dopagem (HUILA, 2013).

Portanto, a dopagem, sendo uma das formas de mudança de variáveis no processo de obtenção da solução, é a adição de impurezas químicas, de forma controlada pela concentração e pelo elemento químico utilizado. A finalidade da dopagem é ajustar e melhorar as propriedades do material, como por exemplo, para a utilização em dispositivos ópticos. Uma das propriedades ópticas que podem ser melhoradas com este interferente é a absorção e emissão de energia

em determinados comprimentos de ondas que a matriz não apresentaria se não estivesse dopada (GORDO, 2010).

O processo de preparação da solução é pela rota conhecida como sol-gel, em que ocorrem reações de polimerização inorgânica, a partir de um precursor, neste caso um alcóxido dissolvido a um solvente orgânico. Este método é bastante estudado e utilizado para a preparação de filmes finos, por possuir uma baixa temperatura de processamento e baixo custo (MELO,2001).

Já o processo de deposição do filme fino, se dá pela técnica conhecida como “dip-coating”, no qual possui a vantagem de baixo custo operacional, excelente homogeneidade do filme, permitindo a deposição de várias camadas, podendo ser de soluções diferentes, se assim for necessário. (MELO,2001).

Neste trabalho, foi feito um estudo sistemático no qual, dopamos nossa matriz, V_2O_5 , com Zircônio, nas porcentagens de 5% e 10% em mol, e posteriormente, foram realizadas medidas eletroquímicas: voltametria cíclica e cronocoulometria.

2. METODOLOGIA

PREPARAÇÃO DOS SÓIS DE V_2O_5 E $V_2O_5:ZrO_2$ PELA TÉCNICA DE ULTRASSOM

O sol de V_2O_5 0,25 M foi preparado pela mistura de oxiisopropóxido de vanádio (V) $[OV(OC_3H_7)_3]$, isopropanol com função de solvente e ácido acético glacial como catalisador. A solução foi submetida à radiação de ultrassom durante 15 min, resultando numa solução amarela transparente.

Para produzir sóis de $V_2O_5:Zr$, após o processo mencionado anteriormente, foram adicionados 5 % e 10 % mol de propóxido de zircônio (IV) $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$ (HELLMEISTER, 2005).

PREPARAÇÃO DOS FILMES DE V_2O_5 E $V_2O_5: ZrO_2$

Os filmes serão depositados pela técnica de *dip-coating* sobre um vidro condutor (FTO) nas velocidades de 10, 15 e 20 cm/min. Os filmes obtidos serão tratados termicamente a 350 °C durante 30 minutos. Para obter filmes com espessuras maiores, o processo de deposição será repetido várias vezes, formando um sistema multicamadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o interesse de desenvolver filmes via processo sol-gel, onde os mesmos apresentem comportamento eletrocromico. Foram realizados estudos sistemáticos para obter-se uma maior capacidade de armazenamento de carga e melhor desenvoltura na inserção e retirada dos íons de Lítio. Com isso, de acordo com as medidas eletroquímicas, os filmes que apresentaram os melhores resultados em termos de densidade de carga alcançada, são os filmes com velocidade de deposição de 20 cm/min, como pode ser observado na tabela 3. Comprovando este resultado, nas tabelas 1 e 2, tem-se as densidades de carga atingida com filmes depositados com velocidade de 10 e 15 cm/min, respectivamente, sendo notória o decréscimo neste parâmetro.

Número de camadas	Dopagem	Velocidade de deposição	Densidade de carga inserida e retirada
1C	5% de Zr	10cm/min	27mC/cm ² - 27mC/cm ²
1C	10% de Zr	10cm/min	19mC/cm ² - 19mC/cm ²
2C	5% de Zr	10cm/min	48mC/cm ² - 48mC/cm ²
2C	10% de Zr	10cm/min	37mC/cm ² - 37mC/cm ²
3C	5% de Zr	10cm/min	59mC/cm ² - 59mC/cm ²
3C	10% de Zr	10cm/min	60mC/cm ² - 60mC/cm ²

Tabela 1. Densidade de carga obtida com velocidade de deposição de 10 cm/min.

Número de camadas	Dopagem	Velocidade de deposição	Densidade de carga inserida e retirada
1C	5% de Zr	15cm/min	22mC/cm ² - 22mC/cm ²
1C	10% de Zr	15 cm/min	29mC/cm ² - 29mC/cm ²
2C	5% de Zr	15cm/min	51mC/cm ² - 51mC/cm ²
2C	10% de Zr	15cm/min	41mC/cm ² - 41mC/cm ²
3C	5% de Zr	15cm/min	58mC/cm ² - 58mC/cm ²
3C	10% de Zr	15cm/min	54mC/cm ² - 54mC/cm ²

Tabela 2. Densidade de carga a uma velocidade de deposição de 15 cm/min.

Número de camadas	Dopagem	Velocidade de deposição	Densidade de carga inserida e retirada
1C	5% de Zr	20cm/min	26mC/cm ² -26mC/cm ²
1C	10% de Zr	20cm/min	37mC/cm ² -37mC/cm ²
2C	5% de Zr	20cm/min	52mC/cm ² -52mc/cm ²
2C	10% de Zr	20cm/min	51mC/cm ² - 51mC/cm ²
3C	5% de Zr	20cm/min	70mC/cm ² - 70mC/cm ²
3C	10% de Zr	20cm/min	79mC/cm² - 79mC/cm²

Tabela 3. Densidade de carga a uma velocidade de deposição de 20 cm/min.

A Figura 1a e 1b apresenta a voltametria cíclica e densidade de carga do filme de V₂O₅:ZrO₂ (10% mol) onde, observa-se os processos de inserção (picos catódicos) e extração (picos anódicos). Da densidade de carga, observa-se que o processo é reversível, sendo a cinética de descoloramento mais rápido que o coloramento.

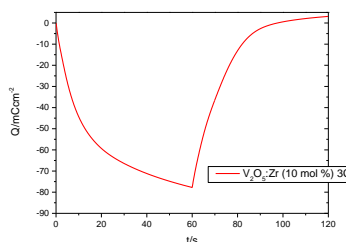
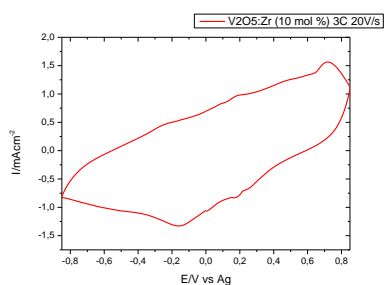


Figura1. Voltametria cíclica (a) e Cronocoulometria (b) do filme com três camadas, dopado com 10% de Zr e velocidade de deposição de 20cm/min, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que foi possível o preparo dos filmes finos de pentóxido de vanádio dopado com zircônio pelo processo sol-gel. Com isso, nosso foco, na influência da espessura e das diferentes velocidades de deposição pelo processo "Dip-Coating" nas suas propriedades eletroquímicas, foram finalizadas e inferiu-se que quanto maior a dopagem, maior o número de camadas e maior a velocidade de deposição, maior será a densidade de carga alcançada pelo filme, no processo de inserção e retirada dos íons Lítio. Assim, espera-se que seja possível, a aplicação dos mesmos em dispositivos eletrocromicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERREIRA, F. F. **Estrutura e intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos**. 1998. 144f. Dissertação (Mestrado em Física do Estado Sólido) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo.

MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. 2001. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

HELLMEISTER, P.; AVELLANEDA, C. O; PAWLICKA, A. Characterization of V₂O₅ and V₂O₅:Zr oxide films prepared by sol-gel process. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ADVANCED BATTERIES AND ACCUMULATORS**, 6., Brno, 2005. Acessado em 29 jun. 2015. Disponível em: http://www.aba-brno.cz/starsi_rocniky/aba2005-html/article/pdf/43.pdf

SIMÊNCIO, E. C. A. **Preparação e caracterização de filmes finos de Nb₂O₅:Zr obtidos pelo processo sol-gel**. 2009. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo.

GORDO, V. O. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema vítreo 80TeO₂-20WO₃ dopado com Yb₂O₃**. 2010. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

HUILA, M. F. G. **Xerogel de pentóxido de vanádio: novas abordagens na caracterização e aplicações**. 2013. 173f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo.

QUINTANILHA, R. C.; ROCHA, I.; VICHESSI, R. B.; LUCHT, E.; NAIDEK, K.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto empenho. **Química**

Nova, v.37, n.4, p. 677 - 688, 2014. Acessado em 18 jun. 2015. Disponível em:
<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n4a18.pdf>